

PAT-NO: JP407070730A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07070730 A  
TITLE: PITTING CORROSION RESISTANT STAINLESS STEEL  
PUBN-DATE: March 14, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
KAWADA, TSUNEHIRO  
KOJO, KATSUHIKO  
KAZAMA, SHOICHIRO  
FUKAYA, TAKEKAZU  
TSUJIMURA, TOSHIHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HITACHI METALS LTD	N/A

APPL-NO: JP05246013

APPL-DATE: September 6, 1993

INT-CL (IPC): C23C008/18, C22C038/00 , H01L021/02

ABSTRACT:

PURPOSE: To develop a stainless steel having a passive coating film on the surface and excellent in pitting corrosion resistance and moisture releasing resistance by adding and incorporating a specific quantity of Mo in Ni-Cr stainless steel.

CONSTITUTION: The stainless steel contains in wt.% <0.1% C, <2.0% Si, <3.0% Mn, >10% Ni, >15% Cr, 1.5-4.5% Mo or furthermore one or more kinds of  $\geq 0.5\%$  rare earth metal and the balance Fe, has the passive coating film having  $\geq 900\text{mV}$  pitting corrosion potential (by JIS G0577, in  $10\mu\text{A/cm}^2$  current density) and 0.5-20nm thickness and is excellent in both pitting corrosion resistance and moisture releasing resistance and suitable as a structural material for extray pure water pipe lines, gas cylinders, reactors or the like.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-70730

(43) 公開日 平成7年(1995)3月14日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 8/18				
C 2 2 C 38/00	3 0 2	Z		
H 0 1 L 21/02		Z		

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-246013

(22) 出願日 平成5年(1993)9月6日

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 川田 常宏

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 古城 勝彦

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 風間 祥一郎

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料研究所内

(74) 代理人 弁理士 関口 宗昭

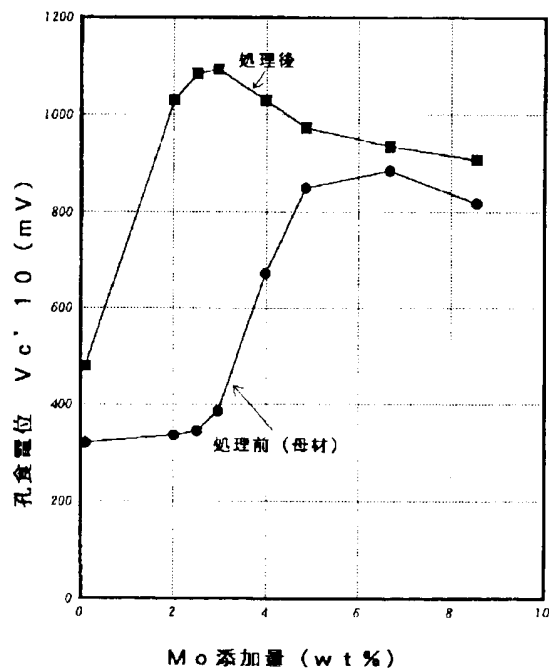
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐孔食性ステンレス鋼

(57) 【要約】

【目的】 耐孔食性に特に優れ、かつ耐水分放出性にも優れた耐孔食性ステンレス鋼を提供する。

【構成】 Mo添加量を種々に設定した組成の15mm×15mmで厚さ5mmのステンレス鋼テストピースに鏡面研磨を施し、表面粗度をRmax:0.05μmとし孔食電位測定試験を行ったところ、母材のままのテストピースではMo添加量が3~4wt%をこえると孔食電位が高くなり、耐孔食性が改善されることが認められるが、母材の表面に不動態被膜を形成したテストピースではMo2.0~8.5wt%の添加量で孔食電位が900mV以上の不動態被膜が形成され、特にMoが2.0~4.0%で孔食電位が1000mV以上の不動態被膜を備える。本発明の耐孔食性ステンレス鋼は、孔食電位が900mV以上を示す不動態被膜を有することにより、Mo量が低い値であっても高い孔食電位を得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 孔食電位(JIS規格G0577、電流密度 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )が900mV以上を示す不動態被膜を有することを特徴とする耐孔食性ステンレス鋼

【請求項2】 不動態被膜の厚みが0.5~2.0nmである請求項1に記載の耐孔食性ステンレス鋼

【請求項3】 重量比率で、C0.1%以下、Si2.0%以下、Mn3.0%以下、Ni10%以上、Cr15%以上、Mo1.5~4.5%、残部実質的にFeからなる請求項1に記載した耐孔食性ステンレス鋼、

【請求項4】 Moが2.0~4.0%である請求項3に記載の耐孔食性ステンレス鋼

【請求項5】 重量比率で、C0.1%以下、Si2.0%以下、Mn3.0%以下、Ni10%以上、Cr15%以上、Mo1.5~4.5%、希土類元素の一種または二種以上0.5%以下、残部実質的にFeからなる請求項1に記載した耐孔食性ステンレス鋼

【請求項6】 Moが2.0~4.0%である請求項5に記載の耐孔食性ステンレス鋼

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は例えば半導体製造装置用ガス供給系配管部品として用いられる耐孔食性ステンレス鋼に関するものであり、耐食性に優れた高品質な製品を得る上で必要となる耐孔食性ステンレス鋼に関するものである

## 【0002】

【従来の技術】良く知られるように半導体製造プロセスにおいては希釈用ガス、特殊材料ガス等の多くのガスが使用され、それらのガスに対する純度の要求は半導体の集積度が増し、半導体記憶素子の配線間隔がサブミクロンの精度まで要求されるようになるにしたがって厳しくなっている。これは特殊材料ガスにおいては室温での水分との反応によりガス供給系内、プロセスチャンバー内の反応生成物の汚染、腐食などが起こり、それに起因して発生するパーティクルが半導体記憶素子の配線上に付着しただけでも回路がショートするおそれがあるからである。

【0003】また、そのように半導体製造プロセスにおいて用いられるガスに対する純度の要求が厳しくなるに伴い、半導体の製造段階で使用される高純度ガスをユーザーポイントまで供給するガス配管に使用する配管部材の要求品質に厳格な規制が設けられるに至っている。すなわち、配管部材からの水分、金属元素、微粒子等の放出が極力少ないことが要求されている。従来からこのような要請に応えるために、配管部材として内面を光輝鏡仕上げしたステンレス鋼を使用することが行われ、また近時、電解研磨仕上げすることによって接カス面の平滑度を向上し塵等の微粒子や水分の吸着、放出を低減したステンレス鋼管が開発され、その使用量が増大する傾向

にある。

【0004】しかし、電解研磨を施してもステンレス鋼の構成元素であるFe、Cr、Ni等の金属イオンが溶出するという問題があり、特開平1-31956号には電解研磨された表面に、酸素含有量が2.5%以上の雰囲気中で280~580℃で加熱処理をすることによって酸化処理被膜を形成し金属イオンの溶出を抑制、すなわち耐食性を向上するという対策が示されている。

【0005】この特開平1-31956号に示す対策によって耐食性は向上したが、腐食性の高いガスを使用すると、表面酸化被膜が腐食して構成元素であるFe、Cr、Ni等の金属イオンが溶出し、耐食性が不十分であるという問題がある。また、耐食性に関しては、特開平1-183846号に電解研磨処理を施されたステンレス鋼材の表面に熱処理のみによって所定の酸化皮膜を形成させた高純度ガス用ステンレス鋼材が示され、また特開平1-180599号には表面に所定の酸素イオン注入処理を施す高耐食性ステンレス鋼の製造方法が示されている。

## 2) 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし以上の各種方法によって得られるステンレス鋼については、特にその耐孔食性につきさらに改善する必要がある。半導体の高集積化の進展に伴いさらにいっそう良好な耐孔食性を実現する必要がある。また、特に半導体製造装置用ステンレス鋼については耐食性の他に耐水分放出性が要求される。すなわち、半導体製造用ガスと配管からガス成分として放出される水分が加水分解をおこし塩酸、弗酸を生成し、金属部材を腐食する恐れがあり、半導体製造装置用ステンレス鋼からの水分放出量が少ないことが要求される。この要求に対しては、水分の露点管理を行いつつ加熱酸化処理を施す方法が提案されている(特開平1-198463号)。しかし、酸化処理により形成された被膜にはFeの酸化物が多く存在し、耐食性は必ずしも優れない。かかる意味において現状は十分な耐食性と耐水分放出性を兼ね備えて半導体製造装置用部材として用いられる耐孔食性ステンレス鋼は得られていない。本発明は以上の従来技術における問題に鑑みてなされたものであって耐孔食性に特に優れ、かつ耐水分放出性にも優れた耐孔食性ステンレス鋼を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は耐孔食性ステンレス鋼の組成に着目し種々検討を行った。その結果従来用いられていたJIS SUS316LのMo量は規格上は2.0~3.0%、実際には2.0~2.2%程度であったのに対し、Mo量を1.5~4.5%程度とする組成の材料に所定の処理を加えることにより極めて高い孔食電位を得ることができていることを見いだした。

【0008】すなわち本発明の耐孔食性ステンレス鋼

は、孔食電位が900mV以上を示す不働態被膜を有することを特徴とする。以上のように本発明の耐孔食性ステンレス鋼は、孔食電位が900mV以上の不働態被膜を有するので極めて高い耐食性を備える。前記不働態被膜の厚みは0.5~20nmである様にするのが好ましい。不働態被膜の厚みが0.5nm未満では不働態被膜の連続性が不足し、一方20nmを越える場合には欠陥の多い皮膜となりいずれも耐食性が劣化する傾向になるからである。さらに前記耐孔食性ステンレス鋼の母材の組成は重量比率で、C0.1%以下、Si2.0%以下、Mn3.0%以下、Ni10%以上、Cr15%以上、Mo1.5~4.5%、残部実質的にFeからなる様にするのが好ましい。さらに前記耐孔食性ステンレス鋼の母材の組成は重量比率で、C0.1%以下、Si2.0%以下、Mn3.0%以下、Ni10%以上、Cr15%以上、Mo1.5~4.5%、希土類元素の一種または二種以上0.5%以下、残部実質的にFeからなる様にするのが好ましい。

【0009】以上の化学組成における各成分の添加理由は以下の通りである。Cは、強度向上と共にオーステナイト化促進を目的として添加されるが、0.1%を越えると、Cにより生成される炭化物が粒界腐食の原因となり耐食性が悪化するだけでなく、配管部材等を製作する場合の溶接性が悪化する。したがって、0.1%以下とする。Siは脱酸のために添加されるが、2.0%を越えると酸化物系の非金属介在物を多く生成する。したがって、2.0%以下とする。Mnは、脱酸、脱硫のため、あるいはオーステナイト化促進のために添加されるが、3.0%を越えて添加しても脱酸、脱硫の効果は飽和する。したがって、3.0%以下とする。Niは、オーステナイト系ステンレス鋼においてオーステナイト組織を維持し耐食性向上と応力腐食割れ防止するために必要なオーステナイト形成元素である。10%未満ではデルタフェライトが形成されやすく、10%以上とする。Crは素材表面に不働態皮膜を形成して耐食性を向上するとともに耐熱性を向上することを目的として添加される。Cr量が15%未満では耐食性が不十分となる。したがって、Cr量は15%以上とする。Mo及び希土類元素（以下REMという場合がある）は耐食性向上、特に金属元素の腐食環境における溶出防止を目的として添加される。Mo量を1.5~4.5%とするのは、Moが1.5%未満では金属元素溶出抑制効果が不十分で、一方4.5%を越えるとデルタフェライトを形成しやすくなることと、加工性が低下するからである。また希土類元素の量を0.5%以下とするのは、0.5%を越えても希土類元素添加による効果の向上はなく、一般に高価である希土類元素添加によるコスト増の問題が工業的には生じるからである。

【0010】以上の組成を有する材料には接合面の粗度を向上させるために電解研磨を施すことが望ましい。

電解研磨後には不働態膜が形成されるが、この不働態膜は耐食性向上にも寄与する。電解研磨仕上げを施した後、硝酸水溶液中に浸漬し、さらに酸素量が0.1ppm以下の雰囲気中200~900℃で加熱処理することが望ましい。この硝酸処理によりステンレス鋼部材の表面に形成される不働態膜におけるCrをより多く存在させることを可能とし、耐食性を向上させる。すなわち、硝酸水溶液中に浸漬してCrを主体とする被膜を表面に形成することにより耐食性を向上させる。一方、前記加熱処理を施すことにより硝酸浸漬処理後の不働態被膜に含まれる水分を除去し、耐水分放出性を向上させる。硝酸水溶液中にステンレス鋼を浸漬すると、鋼表面のFeはイオンとなり溶液中に溶出し残ったCrが酸素と結合し鋼内部よりもCrに富む被膜が形成される。もともとステンレス鋼の耐食性はCrに起因するところが大きであるが、本発明は硝酸水溶液中に浸漬することによりCrを表面の不働態被膜に濃化させ耐食性を向上するのである。電解研磨、硝酸浸漬後の不働態被膜は、これら処理が湿式で行われるため、Crに富むものの多くの結合水が含まれている。この水分を除去するために前記加熱処理を行うのであるが、この加熱処理を酸素量が0.1ppmを越える雰囲気で行うと素材中のFeと酸素が結合し被膜中のFe量が増大し耐食性を劣化させるので好ましくない。また加熱処理温度を200℃未満にすると水分の除去が不十分となるので好ましくない。一方加熱温度が900℃を越えるといわゆるサーマルエッチングが生じ表面粗度が大となる。したがって、加熱処理は酸素量0.1ppm以下の雰囲気かつ温度を200℃~900℃とする。以上の熱処理より電解研磨によって形成された表面不働態被膜中の結合水に脱水分現象が起こり被膜中の水分が減少するとともに、その不働態被膜は緻密化される。このCrに富む被膜は大気中にさらされて水分を吸着しても容易に脱離して水分の脱離性が高く、同時に被膜の内部に残存する水分があっても放出されにくくなり表面被膜が耐水分放出性に優れたものとなる。

【0011】なわ以上の説明では、主として配管部材を取り上げて本発明を説明したが、本発明の耐孔食性ステンレス鋼は他の半導体製造装置の構成部材に有効に適用できることはいうまでもない。

#### 【0012】

【実施例】以下に本発明の実施例につき説明する。

（実施例1）表1に示すようにMo添加量を種々に設定した組成の15mm×15mmで厚さ5mmのステンレス鋼テストピースに鏡面研磨を施し、表面粗度をRmax:0.05μmとした。このテストピースを用い孔食電位測定試験を行った。またそれぞれのテストピースに電解研磨を施して表面粗度をRmax:0.05μmとし、60℃に保持した硝酸水溶液中（硝酸濃度30vol.%）に20分間浸漬し、洗浄、乾燥後、極低酸素分圧（0.06ppm）雰囲気中の条件下で250℃、1hの加熱処理を行った。

その際雰囲気ガスは水分の露点温度が $< 70^{\circ}\text{C}$ の高純度Arガスとして極低酸素分圧雰囲気を形成した。その  
後孔食電位と得られる不働態皮膜の厚みとを測定した。\*

\*【0013】  
【表1】

試料No.	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Fe	備考
1	0.017	0.58	0.82	12.03	16.40	0.1	残	比較例
2	0.011	0.36	1.55	12.45	16.30	2.01	残	本 発 明
3	0.013	0.38	1.59	13.46	16.48	2.50	残	
4	0.018	0.40	0.60	14.39	16.60	2.95	残	
5	0.015	0.36	1.28	13.85	16.52	3.98	残	
6	0.009	0.18	1.38	23.88	22.29	4.85	残	
7	0.011	0.18	1.39	33.21	22.29	6.68	残	
8	0.007	0.17	0.38	38.08	22.07	8.55	残	
9	0.003	0.04	0.5	残	15.2	15.7	5.9	従 来
10	0.003	0.03	0.18	残	21.16	13.3	4.5	

(wt.%)

【0014】孔食電位及び不働態皮膜厚それぞれの測定条件は以下の通りである。

孔食電位

30

JIS G 0577に基づき、3.5%NaCl水溶液中にてポテンショスタットによりアノード分極曲線を測定した。

不働態皮膜厚

オージェ電子分光分析によって、不働態皮膜の厚みを測定した。孔食電位の測定結果を表2に示し、また孔食電位の測定結果とMo添加量との関係を図1に示す。なお、表2の孔食電位 $V_{c'10}$ は、JIS規格G0577に基づく電流密度 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ のときの孔食電位を示す。

40

【0015】

【表2】

試料 No	孔食電位Vc' 10 (mV)	
	母材まま	被膜形成
1	322	480
2	337	1031
3	346	1085
4	386	1094
5	672	1029
6	850	973
7	886	936
8	818	908
9	653	678
10	641	673

【0016】表2及び図1に示されるように、母材のままのテストピースではMo添加量が3～4wt%をこえる \*

試料No.	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	REM	Fe	備考
4	0.018	0.40	0.60	14.39	16.60	2.95	-	残	本 発 明  比 較
11	0.01	0.63	0.88	15.9	16.7	3.0	0.05	残	
12	0.03	0.55	1.38	14.6	16.4	1.0	-	残	

(wt.%)

【0019】

※ ※【表4】

\*と孔食電位が高くなり、耐孔食性が改善されることが認められるが、母材の表面に不働態皮膜を形成したテストピースではMo 2.0～8.5wt%の添加量で孔食電位が900mV以上の不働態被膜が形成されていることが認められ、特にMoが2.0～4.0%で孔食電位が1000mV以上の不働態被膜を備えることが認められる。このように本発明によると、Mo量が低い値であっても高い孔食電位を得ることができる。また以上のMo 2.0～8.5wt%の添加量で孔食電位が900mV以上の不働態被膜が形成されているテストピースでは不働態被膜の厚みが0.5～2.0nmであることが認められ、係る範囲の厚みを有することで高い孔食電位を備えるステンレス鋼が得られることが認められた。

【0017】(実施例2)表3の試料No.4、11、12に示す組成に調整した10mmφで厚さ5mmのステンレス鋼テストピースに電解研磨を施して表面粗度をRmax:0.05μmとし、50℃に保持した硝酸水溶液中(硝酸濃度40vol.%)に35分間浸漬し、洗浄、乾燥後、極低酸素分圧(0.06ppm)雰囲気中の条件下で350℃、1hの加熱処理を行った。その際雰囲気ガスは水分の露点温度が<-70℃の高純度Arガスとして極低酸素分圧雰囲気を形成した。以上により得られたテストピースを用いて孔食電位を測定した。その結果を表4に示す。

【0018】

【表3】

試料 No	母材のまま		不働態皮膜形成	
	孔食電位 (mV)		孔食電位 (mV)	
	Vc' 10	Vc' 100	Vc' 10	Vc' 100
4	386	406	1094	1102
11	416	424	1015	1029
12	325	334	673	783

【0020】表4に示されるように、No. 4及びNo. 11の母材の表面に不働態皮膜を形成したテストピースでは孔食電位が1000mV以上の不働態被膜が形成されていることが認められる。係る本発明の孔食電位が1000mV以上の不働態被膜を有する耐孔食性ステンレス鋼は耐孔食性が極めて高い。

【0021】図2に試料No. 4と試料No. 11のPおよび希土類元素の挙動をEPMA（電子線マイクロアナライザ）によって測定した結果をしめす。希土類元素を含むNo. 11はPと希土類元素のピークが一致しておりPと希土類元素が化合物を形成しているものと推察される。Pはマトリックス中に固溶した場合、一般にステンレス鋼の耐食性を劣化させる元素として知られるが、本発明によると希土類元素と化合物を形成しマトリックス中のP量が低減されたため母材の耐孔食性が向上したものと考えられる。

【0022】表3のNo. 11の試料について、電解研磨後、硝酸処理後および加熱処理後における表面被膜中のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の変動をESCA（X線光電子分光分析）にて調査した。結果を図3に示すが、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は電解研磨後、硝酸処理後、加熱処理後の順に減少し、逆にCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は電解研磨後、硝酸処理後、加熱処理後の順に増加していることがわかる。同じ試料について、電解研磨後、硝酸処理後および加熱処理後における表面被膜中の元素をAES（オージェ電子分光分析）にて調査した。結果を図4、図5に示すが、電解研磨後、硝酸処理後、加熱処理後の順に被膜中のCr/Feが高くなっていることがわかる。

【0023】（実施例3）実施例2の表3に示す試料No. 11の組成の材料で作成したグイアフラムバルブに、それぞれNo. 11と同一の処理および前記特開平

\* 1-31956号に従い電解研磨後高純度酸素雰囲気中で400℃、1hr.の加熱処理を施し（No. 13とする）、大気中に放置した後に、Arガスを流し出口のArガス中に含まれる水分量をAPI-MSで測定した。その結果を図7に示す。図7から明らかなように、本発明によるバルブは比較例によるバルブと同等の水分放出量となっている。

【0024】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、耐食性が特に優れ、かつ耐水分放出性にも優れた耐孔食性ステンレス鋼の製造が実現し、半導体製造装置における超純水配管、ガス配管、ガスボンベ、反応室などの構成部材として極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例と、実施例に対する比較例の耐孔食性ステンレス鋼における孔食電位測定結果とMo添加量との関係をグラフである。

【図2】 本発明の耐孔食性ステンレス鋼につきREM添加によるP元素挙動をEPMAにより調査した結果を示す図である。

【図3】 本発明にかかる材料の鏡面研磨後、硝酸処理後および加熱処理後における表面被膜中のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の変動を示すグラフである。

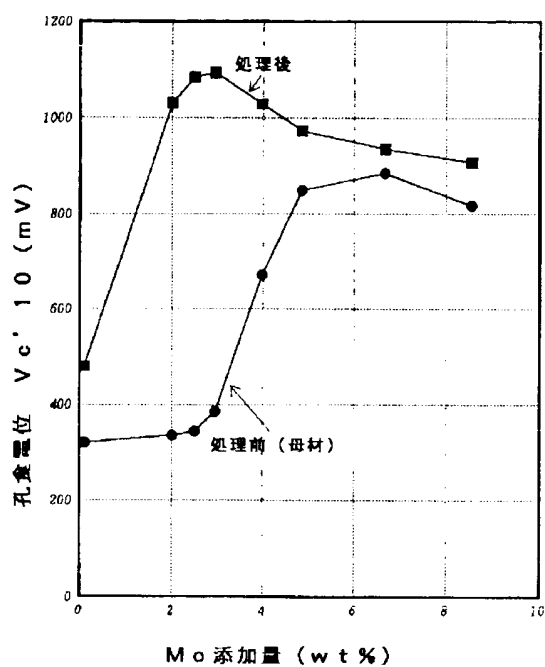
【図4】 本発明にかかる材料の鏡面研磨後における表面被膜中の元素分析を示すグラフである。

【図5】 本発明にかかる材料の硝酸処理後における表面被膜中の元素分析を示すグラフである。

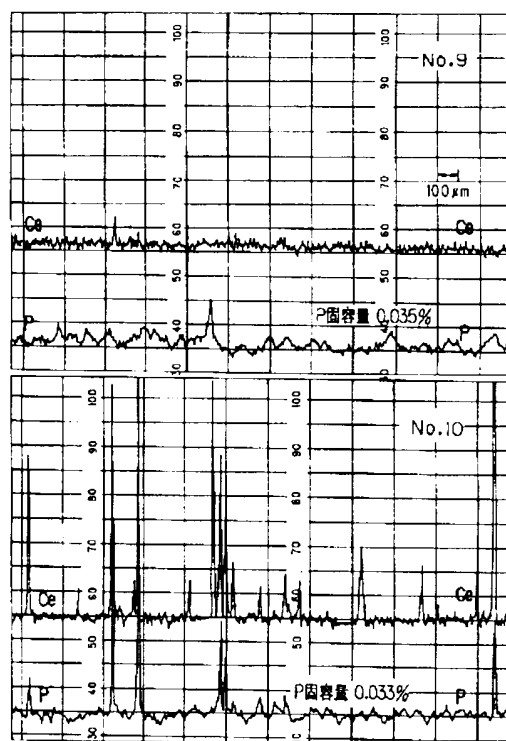
【図6】 本発明にかかる材料の加熱処理後における表面被膜中の元素分析を示すグラフである。

【図7】 本発明および従来法によるグイアフラムバルブの水分放出量を示すグラフである。

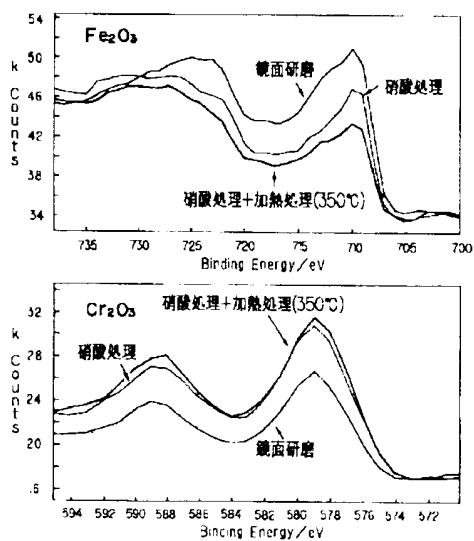
【図1】



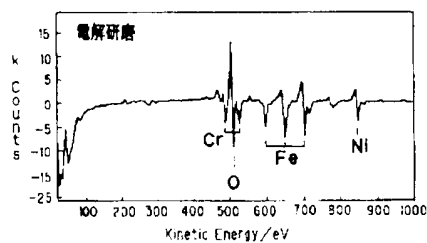
【図2】



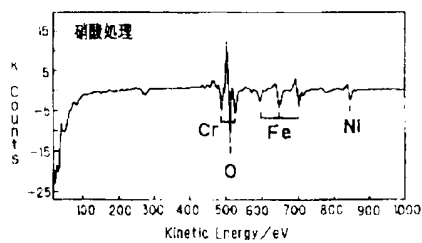
【図3】



【図4】

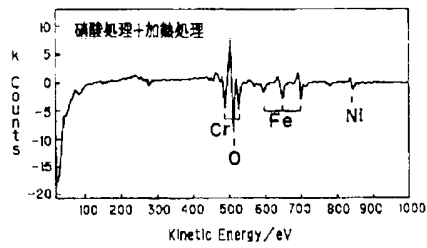


【図5】

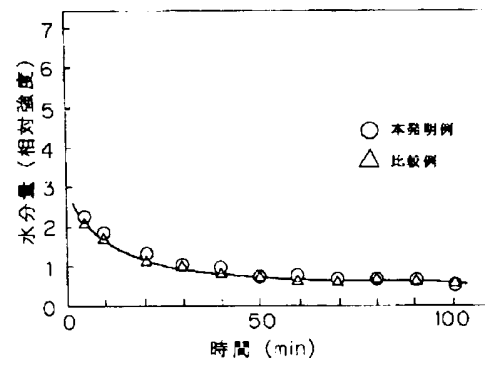




【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 深谷 剛千  
三重県桑名市大福2番地 日立金属株式会  
社桑名工場内

(72)発明者 辻村 寿彦  
三重県桑名市大福2番地 日立金属株式会  
社桑名工場内